ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 SEPTEMBRE 1924.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE ROUX.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la viscosité du verre.* Note [1] de M. **Henry Le Chatelier.**

La viscosité est la plus importante des propriétés du verre; elle permet, d'une part, le façonnage des objets par soufflage; elle entraîne, d'autre part, des difficultés sérieuses dans la fabrication. Elle ralentit le dégagement des bulles gazeuses retenues dans la masse en fusion et exige ainsi pour l'affinage une température élevée, voisine de 1400° et longtemps prolongée. Elle entraîne de plus, pendant un refroidissement trop rapide, le développement de tensions internes, dites de trempe, qui donnent au verre une grande fragilité.

On ne possédait cependant jusqu'ici aucune mesure de la viscosité des verres; la difficulté du problème avait sans doute fait reculer les expérimentateurs. Les mesures, pour être intéressantes, doivent être poursuivies dans un intervalle de température considérable, de 500° à 1500°, correspondant à des différences énormes dans la grandeur du phénomène étudié. La variation de viscosité d'un même verre peut atteindre le rapport de 1 à 1 milliard.

MM. E. Washburn et G. Shelton [2] viennent de publier sur ce sujet un Mémoire très complet. Ils ont étudié systématiquement la viscosité de différents verres sodico-calciques dans un intervalle de température s'étendant

---

(1) Séance du 8 septembre 1924.

(2) E. Washburn and G. Shelton, *The viscosities of Soda-Lime Glasses* (*University of Illinois Bulletin*. Paper n° 140 of the Engineering experiment station, 1914).

depuis 800° jusqu'à 1500°. C'est là un document d'une extrême importance; je voudrais le discuter pour en tirer certaines conclusions, qui me semblent nouvelles.

Les auteurs ont étudié 16 verres; ils ont résumé l'ensemble de leurs mesures dans un tableau graphique où les points expérimentaux sont reliés par des courbes d'interpolation. Ils ont de plus réuni dans un tableau numérique les valeurs du coefficient de viscosité relevées de 25° en 25° sur lesdites courbes.

J'ai cherché une formule algébrique pour relier ces résultats et donner ainsi la loi du phénomène. A première vue, les courbes ont des allures assez discordantes, mais, comme le font remarquer les auteurs, certains verres ont cristallisé, se sont dévitrifiés pendant les mesures. Ces masses semi-cristallines ne constituent pas des verres et doivent être laissées de côté. Ils ont signalé, comme s'étant dévitrifiés, les verres 5, 6 et 9. A mon avis, il faut y joindre les verres 10 et 15 également dévitrifiables. Il reste donc seulement à comparer 11 verres.

Les recherches antérieures sur les liquides, poursuivies au voisinage de la température ambiante et dans un faible intervalle de température, avaient conduit à adopter une formule exponentielle simple pour représenter la variation du coefficient de viscosité η en fonction de la température t,

$$\text{Log}\,\eta = -\text{N}.t + \text{Q},$$

d'après laquelle la viscosité croît en progression géométrique quand la température décroît en progression arithmétique. C'est-à-dire que pour un même intervalle de température, le coefficient de viscosité croîtrait toujours dans le même rapport. Cette loi est insuffisante pour représenter les expériences faites sur les verres. Les courbes logarithmiques tracées par les auteurs ne sont pas des droites, comme le voudrait la formule; elles présentent une courbure très accentuée et montrent que pour un même accroissement de température, le rapport des coefficients de viscosité décroît quand la température s'élève.

J'ai pu représenter très exactement les résultats des mesures au moyen d'une exponentielle double, à deux paramètres seulement :

$$\text{Log}\,\text{Log}\,\eta = -\text{M}t + \text{P}.$$

Voici la comparaison, pour le verre n° 8, des résultats calculés par cette formule avec les chiffres donnés par les auteurs. La composition de ce verre, qui est sensiblement celle d'un verre à vitre, peut être représentée

par la formule moléculaire

$$2,33\,SiO^2 \quad 0,64\,NaO \quad 0,36\,CaO.$$

La formule employée pour le calcul était la suivante :

$$\text{Log Log}\,\eta = -0,76.10^{-3}t + 1,355.$$

On a fait porter la comparaison sur la température, parce que des deux grandeurs mesurées, c'est celle qui comporte les plus grandes erreurs. On a pris dans les tableaux les valeurs de la viscosité données pour des températures espacées de 100° et on les a introduites dans la formule pour calculer les températures correspondantes :

Observation.....	1500°	1400°	1300°	1200°	1100°	1000°	900°	800°
Calcul..........	1520°	1405°	1300°	1200°	1100°	1000°	903°	797°
Différences......	—20	—5	0	0	0	0	—3	+3

Les écarts sont bien inférieurs aux erreurs d'expérience, sauf peut-être pour la température de 1500°, mais en réalité les mesures n'ont pas dépassé 1450°; le chiffre de 1500° a été obtenu par extrapolation graphique et est par suite sujet à caution.

Voici maintenant pour le même verre les valeurs absolues du coefficient de viscosité, exprimé en poises, comme l'ont fait les auteurs, et les rapports de ce coefficient pour des températures distantes de 100°.

Température..........	1500°.	1400°.	1300°.	1200°.	1100°.	1000°.	900°.	800°.
Viscosité...........	44	91	21.10^1	59.10^1	20.10^2	87.10^2	49.10^3	38.10^4
Rapports...........	2,09	2,35	2,76	3,39	4,37	5,63	7,77	

Le tableau suivant résume l'ensemble des mesures faites par MM. Washburn et Shelton.

La colonne 1 donne le numéro du verre.

La colonne 2 la composition du verre en formules moléculaires.

La colonne 3 la valeur du paramètre M de la formule.

La colonne 4 le paramètre P de la même formule.

La colonne 5 la température à laquelle le coefficient de viscosité atteint la valeur de 10000 poises.

La colonne 6 la valeur en poises du coefficient de viscosité à la température de 1000°.

La colonne 7 le rapport des coefficients de viscosité aux deux températures de 800° et de 1000° correspondant précisément à la zone de travail du verre. L'inverse de ce rapport peut définir ce que l'on appelle vaguement le palier de fusibilité du verre.

Enfin la colonne 8 donne le rapport de la viscosité aux deux températures de 500° et de 600° correspondant à la zone des températures de recuit. Ce rapport a été calculé par extrapolation au moyen de la formule logarithmique. Nous discuterons plus loin la légitimité de cette extrapolation.

Dans ce tableau, on a séparé les verres dévitrifiés des verres normaux. On a rangé les verres dans l'ordre des quantités décroissantes de silice et, pour des teneurs égales en silice, dans l'ordre des quantités décroissantes de soude.

1.	2. Molécules			3.	4.	5.	6.	7.	8.
N° du verre.	SiO^2.	Na^2O.	CaO.	M.10^3.	P.	Temp. de 10000 P.	Poises à 1000°.	$\frac{800°}{1000°}$	$\frac{500°}{600°}$
1.....	1,03	1,00		1,40	1,61	720	42	29	170
4.....	1,55	1,00		0,95	1,44	880	1100	54	68
17.....	1,52	0,73	0,27	0,88	1,39	800	1749	13	47
16.....	1,83	0,53	0,47	0,92	1,52	990	9550	112	127
3.....	2,40	1,00		0,73	1,29	960	4620	23	20
7.....	2,23	0,67	0,33	0,80	1,37	970	5630	50	39
8.....	2,33	0,64	0,36	0,76	1,35	1000	8620	50	32
13.....	2,76	0,60	0,40	0,78	1,44	1075	37200	110	66
12.....	2,63	0,53	0,47	0,77	1,40	1035	21000	72	19
14.....	2,64	0,42	0,58	0,60	1,29	1160	79400	36	17
2.....	4,85	1,00		0,74	1,45	1150	153000	117	76
			Verre alumineux.						
12-A...	Verre 12 + 5 % Al^2O^3			0,80	1,47	1090	50000	120	92
			Verres dévitrifiables.						
9.....	1,22	0,81	0,19	1,10	1,65	950	3520	220	660
6.....	1,50	0,48	0,52	1,18	1,76	980	6310	631	40000
5.....	1,66	0,35	0,65	1,25	1,92	1050	53700	3890	80000
15.....	2,06	0,45	0,55	0,90	1,55	1040	29500	195	570
10.....	2,25	0,31	0,69	0,84	1,51	1084	47800	174	142

Contrairement à ce que l'on pouvait espérer, il ne ressort de ce tableau aucune relation nette entre la composition chimique du verre et l'étendue de son palier de fusibilité. Cependant la viscosité est certainement fonction de la composition chimique et elle doit très vraisemblablement en être une fonction continue. Ce point, d'une importance capitale pour la fabrication industrielle du verre, demanderait de nouvelles recherches.

Il ressort, par contre, de ce tableau une conséquence assez imprévue

relative à la variation de la viscosité au voisinage de 500°. Le rapport donné dans la colonne 8 du tableau ayant été obtenu par une extrapolation de 300° ne peut être considéré comme très exact; il donne du moins l'ordre de grandeur du phénomène. Pour les verres non dévitrifiés ce coefficient dépasse rarement 100 et n'atteint jamais 200. Or des mesures antérieures assez nombreuses, faites pour étudier le recuit du verre, ont montré qu'à ces températures le coefficient de viscosité diminue de moitié pour une élévation de température de 8°, c'est-à-dire pour un intervalle de 100° le rapport des deux coefficients de viscosité est égal à 4000.

Cette discordance semble devoir s'expliquer par un fait récemment découvert et encore peu étudié; les verres, comme le soufre fondu, présenteraient deux états allotropiques α et β, se succédant dans un intervalle de température variable d'un verre à l'autre, mais généralement compris entre 500° et 600°. Les mesures dilatométriques de M. Lafon ont mis ce fait hors de doute. La discordance des résultats relatifs aux variations de viscosité résulteraient de ce que les mesures faites à haute et basse température ne porteraient pas sur la même variété allotropique de verre, la variation du coefficient de viscosité étant beaucoup plus grande pour la variété α stable à basse température.

Contrairement à ce qui se passe pour le soufre, la variété α aurait, au point de transformation, une viscosité plus forte que la variété β stable à chaud. Au moment de la transformation en température montante, le verre ne s'épaissit donc pas comme le fait le soufre; il doit au contraire prendre une fluidité plus grande. Cela explique la brusquerie avec laquelle le verre s'affaisse, pendant les mesures de dilatation, dès que la transformation commence, ce qui empêche de suivre celle-ci jusqu'à sa réalisation complète.

Il serait très intéressant de faire des mesures de viscosité couvrant tout l'intervalle de température dans lequel cette transformation s'accomplit. On ne peut employer les méthodes de mesure convenant pour les corps solides (torsion ou flexion), ni pour les corps liquides (écoulement ou déplacement d'un corps mobile). Sans doute pourrait-on aborder ce problème en se servant d'un procédé de mesure basé sur l'écoulement du verre sous pression, à travers l'orifice d'une filière, comme on le fait pour le façonnage des pâtes argileuses ou le filage des métaux.

CORRESPONDANCE.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur la désagrégation de la calotte polaire australe. de Mars.* Note (¹) de M. W. ABBOTT. (Extrait.)

En mai, la calotte polaire s'étendait sur 60° aréographiques environ. Le 28 juin, j'y ai constaté la présence d'une apparence sombre ressemblant à une fissure; le 2 juillet, cette fissure était très nettement visible. Le 24, elle présentait l'apparence d'une tache vague et faible située près du terminateur et sur le 168° de longitude. Le 14 août, on a vu un immense promontoire dans les neiges polaires, situé sur le 35° de longitude sur Argyre II. Grossissements : 172 et 200.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'interprétation des phénomènes de gaîne dans les relais à arc.* Note (²) de MM. L. DUNOYER et P. TOULON.

Nous avons indiqué précédemment (³) les propriétés et les applications de nos relais à arc, dans lesquels une gaîne portée à un potentiel convenable entoure extérieurement la colonne positive d'un arc au mercure alimenté par une source alternative entre une anode et une cathode entretenue. Pour expliquer l'action de la gaîne, il est bon de considérer d'abord de quelle manière elle se comporte en courant continu.

Les effets sont alors très différents. Supposons qu'on porte la gaîne à un potentiel (constant) négatif, et même fortement négatif (— 400 volts par exemple) relativement à la cathode, puis qu'on réunisse l'anode et la cathode respectivement aux pôles positif et négatif d'une distribution continue. Au lieu d'empêcher l'arc de s'allumer, comme avec le montage analogue en courant alternatif, on ne peut que retarder son allumage ; le retard varie suivant la température du tube et la densité de la vapeur, le potentiel de la gaîne, etc.; dans les conditions les plus fréquemment réalisées, il

---

(¹) Séance du 8 septembre 1924.

(²) Séance du 1er septembre 1924.

(³) L. DUNOYER et P. TOULON, *Comptes rendus*, t. 179, 1924, p. 148 et 386.

atteint facilement plusieurs secondes; mais l'allumage finit toujours par se produire, si la vapeur émise par l'arc d'entretien n'est pas entièrement condensée avant d'atteindre l'anode. *L'effet négatif ne se traduit donc ici que par un retard plus ou moins long à l'allumage.*

Quant à *l'effet positif* (allumage de l'arc lorsque la gaîne est positive par rapport à la cathode), *il se produit ou ne se produit pas suivant l'ordre dans lequel on fait les connexions de l'anode et de la gaîne au pôle positif de la tension d'alimentation.* Supposons que la gaîne soit reliée d'abord à l'anode, puis l'ensemble des deux au positif de la distribution; l'arc s'allume aussitôt. Supposons au contraire que la gaîne soit reliée d'abord au positif, puis qu'on connecte ensuite l'anode; l'arc ne s'allume pas immédiatement.

Ces phénomènes singuliers s'expliquent facilement par la présence, dans la vapeur qu'émet l'arc d'entretien, d'un nombre extrêmement grand d'ions positifs, ayant les dimensions des atomes de mercure et d'électrons qui diffusent beaucoup plus vite (600 fois environ suivant le rapport des racines carrées des masses).

Quand la gaîne est négative par rapport à la cathode, la paroi au contact de laquelle elle se trouve se recouvre intérieurement d'ions positifs. Une fois formée, cette couche non seulement neutralise l'action répulsive de la gaîne sur les électrons présents dans la vapeur, mais tend à les raréfier dans le voisinage de l'anode. Quand on relie celle-ci au pôle positif de la source, rien n'empêche pourtant ces électrons d'atteindre l'anode; mais la couche positive annule presque le champ entre l'anode et la gaîne, de sorte que l'ionisation par chocs ne fait croître que très lentement le nombre des ions; le courant s'établit donc avec un retard d'autant plus grand que la densité de la vapeur en atomes et en électrons, au voisinage de l'anode, est plus faible.

Supposons au contraire qu'on relie la gaîne au positif de la source, l'anode étant d'abord isolée. La paroi se recouvre d'une couche d'électrons, qui continue à subsister quand on relie également l'anode au positif. Cette couche interdit l'approche de l'anode aux électrons émis par la tache cathodique; l'arc ne s'allume donc pas.

Enfin supposons que la gaîne et l'anode forment un système unique isolé. L'anode, plongée dans la vapeur, reçoit un nombre d'électrons supérieur à celui des ions positifs qu'elle capte, jusqu'à ce qu'elle prenne un faible potentiel négatif commun à la gaîne; sur la paroi interne de celle-ci il ne se forme donc pas de couche négative, et si l'on relie l'ensemble gaîne-anode au positif de la source, rien ne s'oppose au passage immédiat du courant,

la gaîne ne faisant au contraire qu'augmenter le champ au-dessus de la cathode.

Il est facile maintenant d'expliquer les phénomènes en courant alternatif. Supposons que la tension gaîne-cathode soit en phase avec la tension d'alimentation. Pendant l'alternance où l'anode est négative ainsi que la gaîne, l'arc ne peut s'allumer, des charges positives seules peuvent venir sur la paroi, en petit nombre d'ailleurs si la fréquence est un peu élevée, à cause de leur mobilité relativement faible. Au moment où commence l'alternance pendant laquelle l'anode est positive, rien n'empêche les électrons présents dans la vapeur d'atteindre l'anode et l'arc s'allume.

Supposons au contraire que la tension gaîne-cathode soit en opposition de phase avec la tension d'alimentation. Pendant l'alternance où l'anode est négative et par conséquent l'arc éteint, la gaîne est positive et la paroi interne se couvre rapidement de charges négatives. Pendant l'alternance suivante, les ions positifs présents dans la vapeur tendent à venir neutraliser ces charges, mais cette recombinaison demande un certain temps, et si la fréquence n'est pas trop basse, l'effet de répulsion de la gaîne et des charges négatives fixées par elle sur les électrons qui viennent de la tache cathodique dure plus longtemps que l'alternance. L'arc ne peut donc pas s'allumer.

L'influence d'un retard de phase de la tension gaîne-cathode sur la tension d'alimention s'explique de même. Représentons-nous la sinusoïde de la tension d'alimentation en même temps que la sinusoïde, décalée vers la droite de moins d'une demi-période, de la tension gaîne-cathode, et suivons la variation des deux tensions à partir du commencement d'une alternance positive pour la tension d'alimentation. L'arc s'allumera quand la tension d'alimentation sera supérieure à la chute de tension dans l'arc et quand, en même temps, la tension gaîne-cathode sera supérieure à la tension critique d'allumage. Il s'allumera donc, non pas au commencement de l'alternance, mais en cours d'alternance et il restera allumé jusqu'à ce que la tension d'alimentation redevienne égale, en décroissant, à la chute de tension dans l'arc. Le point d'allumage sera d'autant plus rapproché du point d'extinction que le décalage vers la droite de la sinusoïde gaîne-cathode sera plus grand. Le courant moyen diminuera donc à mesure que le retard de phase augmentera; il sera nul un peu avant l'opposition. Pour qu'il n'atteignît zéro qu'à l'opposition, il faudrait que la chute de tension dans l'arc fût nulle elle-même.

Au contraire, si la tension gaîne-cathode a une avance comprise entre o

et π sur la tension d'alimentation, la première aura toujours dépassé la tension critique au moment où la seconde atteindra, en croissant, une valeur égale à la chute de tension dans l'arc. L'arc s'allumera au voisinage du début de l'alternance quelle que soit l'avance de phase et durera jusqu'à la fin de l'alternance. Le courant moyen sera donc constamment égal à sa valeur maxima quelle que soit l'avance de phase (comprise entre o et π).

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la mesure de l'échauffement des collecteurs de génératrices électriques.* Note [1] de MM. **H. Robert, P. Vernotte** et **A. Jeufroy**, présentée par M. G. Ferrié.

Les conventions commerciales remplacent souvent, en matière d'essais de machines, les mesures effectives de grandeurs physiques bien définies, par des procédures expérimentales conventionnelles considérées, à raison ou à tort, comme de réalisation plus facile.

Appliquées dans des circonstances peu différentes de celles où elles ont été étudiées, elles donnent des indications pratiques faciles à interpréter utilement, au moins pour les initiés. Mais, lorsque les circonstances se modifient notablement, elles peuvent conduire, par ces interprétations coutumières, à des erreurs très importantes. C'est un défaut grave qui s'ajoute alors à l'inconvénient permanent de substituer des procédures empiriques à des notions physiques nettes. Il est d'ailleurs intéressant de constater, par une expérimentation effective, que, bien souvent, il y a une grosse part d'illusion dans la simplification à laquelle elles prétendent par rapport aux mesures correctes.

On en trouve un exemple dans l'évaluation de l'échauffement des collecteurs de génératrices électriques. Le procédé conventionnel courant substitue, à la mesure de la température réelle de la surface du collecteur, la lecture d'un thermomètre à mercure appliqué contre elle aussitôt après l'arrêt et lu au moment où il passe par son indication maximum, ou plus exactement — pour mettre plus d'automatisme dans le contrôle des conventions commerciales — au bout d'un délai de cinq minutes (lequel a été reconnu correspondre pratiquement au passage par le maximum).

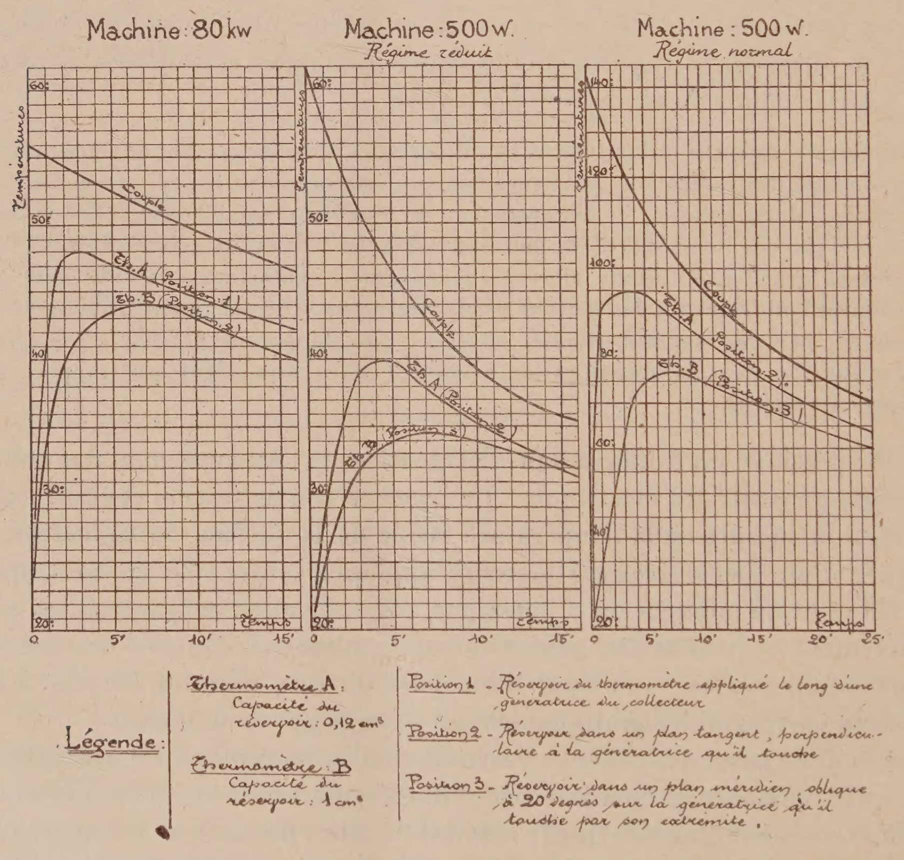
Lorsqu'on passe des génératrices industrielles courantes à des génératrices de petite puissance et de masse très réduite (comme on en utilise à bord des avions), on peut craindre que le résultat de telles mesures ne fournisse plus l'approximation pratique qu'on en attend. La diminution des dimensions

---

[1] Séance du 8 septembre 1924.

géométriques réduisant dans une proportion considérable le rapport du volume (capacité calorifique) à la surface, rend beaucoup plus rapide le refroidissement, donc beaucoup plus accentuée la baisse de température du collecteur pendant les cinq minutes d'attente pour l'obtention d'un régime pseudo-permanent. De plus, l'augmentation des dimensions relatives du réservoir par rapport au collecteur augmente l'écart entre la température de celui-ci et celle qu'indique simultanément le thermomètre traversé par le flux de chaleur émis par lui. Il y a lieu de noter enfin que l'application correcte du thermomètre sur le collecteur de très petites machines est souvent fort difficile.

La mesure de la température réelle de la surface du collecteur peut être faite très facilement, sans erreur pratiquement appréciable et sans inertie sensible, avec un



couple thermo-électrique en fils très fins (capacité et conductibilité calorifiques négligeables). Cette mesure est plus facile que beaucoup de celles qu'on effectue couramment dans les ateliers de construction électrique. Elle dispense d'ailleurs des

recouvrements thermiquement isolants qu'exige la mesure au thermomètre, et dont l'irrégularité ajoute encore une cause d'erreurs importantes.

Il a paru intéressant de procéder à des essais comparatifs. Les courbes ci-contre, relevées à titre d'exemples dans l'ensemble des résultats, représentent les températures réelles du collecteur mesurées au groupe thermoélectrique, et les indications lues au thermomètre à mercure, pendant les quinze premières minutes après l'arrêt, d'une part sur une commutatrice industrielle de 80 kilowatts, d'autre part sur une petite génératrice de 500 watts. La température ambiante était de 20°. On a opéré avec un thermomètre de 1^{cm^3} (prescriptions réglementaires courantes) et avec un thermomètre de volume neuf fois plus petit. Les divergences sont souvent notables. De plus, avec les très petites génératrices des formes ramassées, il est en général — et il était dans le cas concret — impossible de réaliser l'application optimum du réservoir tout le long d'une génératrice : La réalisation géométrique plus ou moins parfaite du contact introduit encore une cause de variations dans les résultats observés. Les courbes extrêmes portées sur les graphiques donnent une idée de l'étendue du champ d'incertitude.

Ces graphiques montrent qu'on ne peut étendre sans précautions aux très petites machines les conclusions pratiques habituellement admises pour les machines industrielles.

Même pour ces dernières, si la procédure classique permet de définir, pour l'indication maximum t du thermomètre, une limite au-dessous de laquelle on peut tenir pour pratiquement certain que la température réelle maximum T n'a pas atteint des valeurs prohibées, l'estimation des tolérances au-dessus de cette limite peut conduire à des erreurs graves : La vitesse de refroidissement croissant très rapidement avec la température, le rapport $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ augmente très vite, et les extrapolations approximatives auxquelles on se laisse si facilement entraîner dans les essais industriels deviennent tout à fait trompeuses : Des variations importantes de T arrivent à se manifester à peine sur la lecture t.

La mesure des températures réelles au couple est si facile qu'il y aurait vraisemblablement tout avantage à baser sur elle les conditions relatives à toutes les machines. Elle peut même être effectuée, sans erreur notable, sur le collecteur de la machine en fonctionnement.

SPECTROSCOPIE. — *Sur l'origine du spectre de bandes du mercure. Une nouvelle bande du mercure.* Note (1) de M. E. **Hultén**, transmise par M. A. Cotton.

1° Le zinc, le cadmium ou la vapeur de mercure, en passant sous distillation par le capillaire d'un tube de Geissler, émettent des spectres de bandes dont l'intensité est très faible. A mesure que la capacité du circuit de décharge est augmentée, ces spectres de bandes disparaissent successivement, tandis que l'intensité des spectres de raies s'accroît. La structure presque congruente des bandes de ces trois éléments nous permet de supposer que ces bandes sont dues à des dipôles au centre desquels l'atome de zinc, de cadmium ou de mercure est combiné avec quelque élément plus léger, par exemple un atome d'hydrogène ou d'azote (2).

Afin de résoudre, si possible, cette alternative, et en vue aussi de compléter les recherches sur le spectre de bandes du mercure, je viens d'en reprendre l'étude. Au cours de mes recherches j'ai constaté que les bandes apparaissent avec plus d'intensité si l'on fait passer, à basse pression (1^{mm}), un courant d'hydrogène à travers le tube de décharge, tandis que, dans les mêmes conditions, un courant d'air semble produire l'effet opposé. Si l'on ne fait traverser le tube par aucun courant de gaz, les bandes disparaissent à mesure que l'intensité du courant électrique du tube augmente, ce qui indique que l'humidité enfermée dans le tube se dégage et s'évapore. Bien que ne constituant pas des preuves décisives, ces faits parlent cependant en faveur de l'hypothèse qui voit l'origine des bandes dans quelque combinaison du métal en question avec de l'hydrogène (3).

2° Nous connaissons à l'heure actuelle très exactement la structure des trois bandes de mercure $\lambda\lambda$ 4219, 4017, 3728. D'après les relations qui existent entre elles, nous pouvons indiquer brièvement la manière dont se fait leur émission par le schéma suivant (4) :

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} \nu_{4219} &= F(n_0 m) - f(n_1 m'), \\ \nu_{4017} &= F(n_0 m) - f(n_0 m'), \\ \nu_{3728} &= F(n_1 m) - f(n_0 m'), \end{aligned}\right.$$

(1) Séance du 8 septembre 1924.

(2) *Zeitschr. f. Phys.*, t. **11**, 1922, p. 284.

(3) Kratzer, *Ann. d. Physik*, t. **71**, 1923, p. 72.

(4) *Comptes rendus*, t. **173**, 1921, p. 524.

où n_s indique le nombre (s) des quanta de vibration et m la rotation totale de la molécule. Il ressort de ce schéma que les bandes 4219 et 4017 ont le même état initial, tandis que les bandes 4017 et 3728 ont le même état final. Maintenant, le schéma permet une quatrième combinaison :

$$\nu_x = F(n_1 m) - f(n_1 m'), \tag{2}$$

correspondant à une bande qui doit se trouver à proximité de $\lambda = 3900$.

Si l'on étudie les matériaux d'observation fournis par Liese [1] dans cette partie du spectre du mercure, on constate qu'il y a entre les raies intenses appartenant à la bande 4017 une quantité de raies faibles qui n'ont pas encore été rangées dans une bande. Ces raies satisfont parfaitement à la relation (2) et elles rendent quatre des six séries P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1, R_2 constitutives de chaque bande.

TABLEAU.

Nombre d'ondes des raies de la bande 3900.

Numéro d'ordre.	P_1. calc.	P_1. obs.	Q_1. calc.	Q_1. obs.	Q_2. calc.	Q_2. obs.	R_2. calc.	R_2. obs.
2...							25709,3	25709,4
3...					25696,9	25697,0	31,4	32,7 f.
4...	25634,2	25634,4	25668,6	25668,7	712,2	713,2 f.	56,1	56,5
5...	31,5	31,4	75,6	75,5	30,2	30,2	83,7	84,0
6...	31,6	31,4	85,3	85,3	50,5	50,9 f.	814,6	814,6
7...	34,0	34,4	98,0	98,2	74,1	74,1	47,7	47,9
8...	40,1	40,1	714,0	13,2 f.	800,3	99,7 f.	83,8	»
9...	49,1	»	32,4	32,7 f.	29,2	829,9	922,7	923,1 f.
10...	60,7	60,7	53,8	54,2	61,5	61,5	64,3	64,5
11...	75,4	75,5	78,2	79,8 f.	96,1	96,3	26009,2	26008,4
12...	93,7	93,8	806,7	806,9	933,9	934,2	56,6	57,1
13...	715,1	715,1	37,8	38,0	74,9	75,0	108,2	107,8
14...	39,6	»	72,2	»	26019,0	»	62,0	61,9

Dans le Tableau ces lignes sont calculées d'après la relation

$$\nu_x = \nu_{3728} + \nu_{4219} - \nu_{4017} \tag{3}$$

qui est identique à (2). Les écarts, dans le Tableau, entre les valeurs observées et les valeurs calculées ne dépassent pas ceux auxquels on doit s'attendre en tenant compte des erreurs possibles sur les données utilisées dans la relation (3). Dans les cas seulement où la ligne cal-

---

(1) *Zeitschr. f. wiss. Phot.*, t. **11**, 1912, p. 343.

culée vient à tomber à proximité de raies très intenses (marquées f. au Tableau), les écarts sont importants. Chose curieuse, les séries P_2 et R_1 font complètement défaut ou bien elles se présentent considérablement plus faibles que les autres, ce qu'on ne retrouve point dans les autres bandes du mercure.

On se convaincra mieux encore de la réalité de la bande en question en faisant une figure où toutes les raies mesurées par Liese sont marquées dans l'échelle des fréquences (nombre d'ondes rapporté au vide) et où l'on indique en dessous, sur des raies séparées, la position des raies des séries P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1, R_2 et celle des raies appartenant à la bande intense 4017.

Les recherches sont continuées par l'étude de la structure des bandes du mercure correspondant aux quanta de vibration du terme $f(n_1 m)$ plus grands et par l'étude des bandes du zinc, à laquelle la possibilité de constater un effet d'isotope donne un intérêt spécial.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conductibilité des sels solides aux températures élevées.* Note de M. **P. Vaillant**, présentée par M. Jean Perrin.

La résistance opposée au courant par un sel pulvérulent ou en lame, mesurée entre électrodes identiques, varie avec la température suivant une loi assez compliquée. J'ai déjà indiqué [1] les circonstances de cette variation au voisinage de la température ordinaire; l'effet produit, essentiellement instable, consiste en un brusque accroissement de la conductance sous l'action de l'échauffement, avec passage par un maximum suivi d'une diminution de plus en plus rapide qui amène le courant à une valeur très inférieure à sa valeur de début. La sensibilité à la variation thermique s'atténue rapidement au cours d'échauffements successifs jusqu'à pratiquement s'annuler, mais elle réapparaît après quelques heures de repos à la température et dans l'atmosphère ambiantes.

Ces faits, joints au rôle que joue l'état hygrométrique dans le phénomène, m'ont conduit à supposer [2] qu'au moins en grande partie, le passage de l'électricité se fait dans ce cas par la surface, à la faveur d'une gaine d'humidité retenue par adsorption. J'ai pu récemment [3] fournir la preuve

---

[1] *Journ. de Phys. et Rad.;* 6e série, t. 3, n° 3, 1922, p. 87-100.
[2] *Journ. de Phys. et Rad.,* 6e série, t. 5, n° 3, 1924, p. 84-92.
[3] *Ann. de l'Univ. de Grenoble,* t. 1, n° 2, 1924, p. 133-136.

directe de cette conductibilité superficielle, au voisinage de la température ordinaire, en constituant l'une des électrodes d'un disque central et d'un anneau de garde maintenus au même potentiel et constatant que, dans ces conditions, le courant entre le disque et l'autre électrode est considérablement réduit et, dans beaucoup de cas, pratiquement annulé.

On obtient des effets distincts des précédents lorsqu'au lieu de limiter l'action thermique à quelques degrés, on l'étend à plusieurs centaines de degrés. Je citerai, à titre d'exemple, les résultats qu'on observe avec NaCl. Quand on part d'un échantillon maintenu quelque temps à la température ambiante et qu'on échauffe progressivement (¹), la conductance, après une montée brusque, tombe à une valeur très faible qu'elle conserve jusqu'au voisinage de 150°. Elle remonte alors rapidement suivant une loi exponentielle (²), et cela jusqu'aux limites de l'échauffement (420° environ) :

Températures	22,6	28,6	56,5	148,6	205,5	311	415,7
Conductances	1	54	$<0,1$	1,5	8,5	562	7900

Dans un second échauffement succédant immédiatement au premier, la phase de début est quasi supprimée, tandis que la seconde se maintient à très peu près intégralement :

Températures................	23,7	28,9	54,2	148,6	416
Conductances...............	1	1,1	$>0,1$	1	7960

Le nouvel effet est donc beaucoup plus stable que le premier. Il s'en distingue encore aux caractères suivants :

Si l'on forme l'une des électrodes d'un disque et d'un anneau de garde maintenus au même potentiel, les courants qui passent, à température élevée, entre la seconde électrode et le disque d'une part, l'anneau de garde d'autre part, sont très approximativement dans le rapport des surfaces du disque et de l'anneau (³), d'où l'on conclut que le passage d'électricité se fait dans ce cas à travers toute l'étendue de la section et non pas seulement

(¹) L'échantillon est disposé à l'intérieur d'un tube de silice qu'entoure une résistance chauffante. La température est donnée par un couple thermo-électrique préalablement gradué.

(²) On observe en réalité deux lois exponentielles distinctes dont la première s'étend entre 150° et 310° environ et dont la seconde régit les variations au delà de 310°.

(³) La mesure porte sur un cylindre de sel gemme. Elle n'aurait aucune signification avec un sel pulvérulent pour lequel la proportionnalité énoncée subsiste évidemment à toute température.

par la surface :

Température : 361°	Rapport des courants................	$\frac{298}{87} = 3,42$
	Rapport des surfaces................	$\frac{54}{16} = 3,38$

D'autre part, alors qu'aux basses températures le courant varie avec la force électromotrice appliquée suivant la loi de Langmuir, c'est-à-dire proportionnellement à la puissance $\frac{3}{2}$ de cette force électromotrice, du moins tant que celle-ci n'est pas trop grande, aux températures élevées le courant obéit à la loi d'Ohm :

Température de 23°.			Température de 240°.		
V (volts).	i (unités arbitraires).	$\frac{i}{V^{\frac{3}{2}}}$.	V.	i.	$\frac{i}{V}$.
33..........	33	0,174	33.........	22	0,67
60..........	82	0,176	60.........	41	0,68
89,2........	133	0,177	89,2.......	60,5	0,68
124.........	194	0,177	124........	82,3	0,66
204.........	343	0,121			
284.........	570	0,098	284........	189	0,67

K^2SO^4, KCl donnent des phénomènes absolument analogues. Avec $BaCl^2$ les effets produits sont un peu plus compliqués, du moins quand on opère sur un échantillon neuf ou en repos depuis longtemps. Il y a alors passage du courant par deux maxima et deux minima successifs, le second maximum qui se produit au voisinage de 110° étant particulièrement élevé.

Tempér....	20,9	28,4	56,5	68,2	91,7	107,9	113,6	181,4	319,7	456,1
Conduct...	1	1,4	0,2	87	1830	71000	25300	26	400	3900

Dans un second chauffage succédant immédiatement au premier, les deux maxima sont à peine marqués et le courant reste sensiblement stationnaire jusqu'à 180°, après quoi il augmente suivant la même loi que précédemment.

Températures...........	22,1	109,1	183	456,4
Conductances...........	1	15	3,5	37000

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la radioactivité des granites de Guérat, près Bagnoles-de-l'Orne. Recherche de l'émilium.* Note de M. **P. Loisel**, présentée par M. Daniel Berthelot.

1. L'étude des gaz dissous dans l'eau d'un certain nombre de sources de la région de Bagnoles-de-l'Orne m'a conduit à envisager, à côté de l'émanation du radium, l'existence d'une nouvelle émanation inconnue, de période 22^{min}, provenant elle-même d'un corps radioactif entraîné comme les autres corps générateurs d'émanations, radium, thorium X, actinium X par le sulfate de baryum et dont l'activité décroît de moitié en six jours. Cette période correspond à celle trouvée par Batelli, Occhianelli et Chella lors de leurs recherches sur l'eau de San Giulano. J'en ai déduit l'existence probable d'une nouvelle lignée radioactive pour laquelle j'ai proposé le nom d'émilium (¹).

Les périodes relativement courtes de l'émanation et du corps qui lui donne naissance impliquent nécessairement l'existence dans les roches, d'où les eaux tirent leur minéralisation, d'éléments à vie longue dont ces substances dérivent. Aussi ai-je entrepris l'étude radioactive des granites de la carrière de Guérat au centre de laquelle coule une source tenant en dissolution la nouvelle émanation. A l'exposé des premiers résultats est consacrée la présente Note.

2. Les granites ont été traités suivant la méthode maintenant classique imaginée par Strutt et Joly lors de leurs dosages du radium dans les roches. 500^g de granite finement pulvérisé ont été attaqués par un mélange de carbonates de soude et de potasse en fusion; la masse refroidie, lavée à l'eau chaude pour enlever l'excès de carbonates ainsi que la plus grande partie des silicates, puis reprise par l'acide chlorhydrique à chaud. Au cours de cette dernière opération, se produit une gélification de la masse. On insolubilise la silice restante par dessiccation et on reprend par l'eau chlorhydrique. On obtient alors d'un côté la silice et, de l'autre, en solution, tous les métaux contenus dans le granite. Cette solution, fortement colorée en rouge, concentrée et ramenée à un volume de 500^{cm^3}, est enfermée dans un ballon.

3. Les granites, ainsi que toutes les roches communes, contiennent du radium et du thorium. Par conséquent, dans notre solution, du radon va

(¹) *Comptes rendus*, t. 173, 1921, p. 1098.

s'accumuler. En extrayant de cette solution, au bout d'un temps convenable, les gaz formés et en les étudiant à l'électroscope, nous obtiendrons, si seul le radium est en cause, la courbe caractéristique du radon, croissant régulièrement pendant les trois premières heures; si les corps radioactifs, parents de notre nouvelle émanation, se rencontrent, à côté du radium, dans la solution, la courbe expérimentale présentera le minimum et le maximum que nous avons observés avec les gaz des sources avant de se confondre avec celle du radon; rappelons enfin que le thoron, qui ne peut être décelé que par une méthode d'entraînement, n'intervient pas au cours de l'expérience.

L'expérience m'a montré que les gaz extraits de la solution chlorhydrique *présentaient toujours une activité évoluant suivant le deuxième mode*. Des essais successifs, effectués sur ces gaz pendant 6 mois, de décembre 1921 à fin mai 1922, après des temps d'accumulation variables de 2 à 65 jours, ont constamment fourni une courbe présentant un minimum au bout de 15 minutes, un maximum au bout de 28 minutes et se confondant ensuite avec la courbe caractéristique du radon, l'époque du maximum présentant, au cours de ces cinq essais, une remarquable fixité, ainsi que le veut la théorie. Bien entendu, toutes précautions expérimentales ont été prises pour éliminer poussières, gouttelettes et gros ions.

De ces essais purement qualitatifs, aucun chiffre permettant un dosage ne peut être tiré. Indiquons seulement que l'ordre de grandeur des courants mesurés était de 4×10^{-13} amp., correspondant, pour le condensateur utilisé, à une quantité de radon en équilibre avec 3×10^{-10} gr. de Ra, et que l'intensité du courant maximum dû à la nouvelle émanation, intensité que l'on calcule en retranchant de la valeur observée l'intensité du courant due au radon déterminée par extrapolation, a été au début quatre fois plus faible, 9×10^{-14} amp., puis, après une baisse passagère, s'est accrue avec le temps d'une façon régulière comme si le corps générateur d'émanation s'accumulait dans la solution.

Ces expériences tendent donc à démontrer l'existence dans les granites de la région de Bagnoles, de substances à vie longue d'où dérive l'émanation rencontrée. La faible quantité de roche étudiée ne permet pas leur isolement. Des travaux, actuellement en cours, portant sur une grande quantité de matière, permettront bientôt des conclusions définitives.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les éthers alcoylidènedibenzoylpyruviques.* Note [1] de MM. **H. Gault** et **A. Funke**, transmise par M. A. Haller.

Nous exposons dans cette Note les résultats que nous avons obtenus en condensant les aldéhydes acycliques avec l'éther benzoylpyruvique par la méthode de Knœvenagel.

I. Aldéhyde formique. — Deux molécules d'éther benzoylpyruvique, en solution alcoolique ou à l'état fondu, se condensent avec une molécule d'aldéhyde formique (formol) en présence de diéthylamine en donnant dans les deux cas naissance, avec un rendement presque quantitatif, à l'éther méthylènedibenzoylpyruvique :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CO - CH - CO - COOC^2H^5 \\ CH^2\langle \\ C^6H^5 - CO - CH - CO - COOC^2H^5 \end{array}$$

L'analyse élémentaire montre que ce n'est pas en réalité l'éther anhydre qui se forme, mais bien un monohydrate, dont la solution alcoolique est *faiblement* colorée en rouge par le perchlorure de fer.

Si l'on cherche à préparer l'éther anhydre en chauffant l'hydrate à l'étuve à 110°, on peut suivre quantitativement le départ d'eau; mais il ne nous a pas été possible jusqu'à présent d'isoler un composé bien défini, l'élimination totale de la molécule d'eau étant toujours accompagnée d'une décomposition de l'hydrate avec mise en liberté de CO et CO^2.

La solution alcoolique du produit vitreux que l'on obtient au cours de la déshydratation donne une coloration rouge *intense* avec le perchlorure de fer : on est donc conduit à admettre que l'hydrate répond à la formule suivante [2] :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad OH \\ C^6H^5 - CO - CH - C - COOC^2H^5 \\ CH^2\langle \qquad\quad \rangle O \\ C^6H^5 - CO - CH - C - COOC^2H^4 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad OH \end{array}$$

---

(1) Séance du 25 août 1924.

(2) Comparer E.-E. Blaise et H. Gault, *Bull. Soc. chim.*, t. 35, 1906, p. 1261.

Propriétés physiques. — L'hydrate de l'éther méthylènedibenzoylpyruvique cristallise sous forme de petites aiguilles incolores, dont le point de fusion est de 95°; il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques ordinaires, sauf l'éther de pétrole.

Propriétés chimiques : 1° Dérivés cétoniques. — Jusqu'à présent, nous n'avons pu isoler qu'un seul dérivé à l'état pur, la *diphénylhydrazone* (F. 100°).

2° *Hydrolyse.* — Sous l'influence des acides minéraux étendus à l'ébullition l'éther méthylènedibenzoylpyruvique subit une hydrolyse totale en se dédoublant en diphénylpentanedione et acide oxalique

$$
\begin{array}{l}
H\quad OH \\
C^6H^5-CO-CH-CO-COOC^2H^5 \\
| \\
CH^2 \\
| \\
C^6H^5-CO-CH-CO-COOC^2H^5 \\
H\quad OH
\end{array}
$$

Ce dédoublement fixe la constitution de l'éther méthylènedibenzoylpyruvique.

Nous n'avons pu jusqu'à présent isoler l'acide correspondant à cet éther, les agents de saponification acides ou alcalins donnant lieu, le plus souvent, au dédoublement précédent.

Cependant, l'acide sulfurique concentré réagit à froid d'une toute autre manière; il détermine, avant la saponification même, une déshydratation intramoléculaire.

En laissant en contact, pendant 24 heures, l'éther méthylènedibenzoylpyruvique avec l'acide sulfurique concentré, on parvient à isoler deux composés différents dont l'un est un éther-sel, l'autre est un acide que l'on peut séparer facilement par traitement aux bicarbonates alcalins.

L'analyse élémentaire montre que ces deux composés diffèrent respectivement de l'éther et de l'acide méthylènedibenzoylpyruvique par *deux* molécules d'eau en moins. Il est vraisemblable que l'élimination se fait entre les formes énoliques des fonctions cétoniques d'une part et les noyaux aromatiques, d'autre part, avec la formation d'un dérivé diindanique.

Le mécanisme de la réaction peut être représenté de la façon sui-

vante :

```
  /\C ——— CO              CO ——— C/\
 |  |      |               |        |  |
  \/CH     C ——— CH² ——— C    HC\/
  HO- C                        C -OH
      |                        |
    COOC²H⁵               C²H⁵OCO

     /\C — CO          CO — C/\
→   |  |     |          |      |  |
     \/C   C — CH² C       C\/
        \\//            \\//
          C               C
                          |
        COOH            COOH
```

L'éther méthylène-bisindonecarbonique peut être lui-même facilement saponifié par les alcalis avec formation de l'acide correspondant.

Nous poursuivons l'étude de ces composés indoniques.

II. Acétaldéhyde et œnanthol. — L'acétaldéhyde et l'œnanthol se condensent, dans des conditions identiques aux précédentes, avec l'éther benzoylpyruvique. On obtient respectivement les éthers éthylidène- et œnanthylidène-dibenzoylpyruviques dont nous nous réservons l'étude.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur la composition des sols forestiers.* Note de MM. **A. Němec** et **K. Kvapil**, présentée par M. A.-Th. Schlœsing.

L'influence de la vie grégaire des arbres, au cours de longues années, entraîne des modifications d'ordre chimique et biologique dans la constitution des sols forestiers. On s'en rend compte par l'étude des différentes couches de ces sols, si différents dans leur nature et leurs propriétés de la terre arable. C'est en particulier la question de l'acidification de la terre brune des forêts sous l'action de divers peuplements, qui mérite des recherches détaillées (1).

Les sols affectés par les peuplements indiqués plus loin proviennent de la même région des forêts du Saint-Markyta, près de Jindřichův-Hradec, en Tchécoslovaquie, située sur terrain primitif.

I. Peuplement serré d'épicéa, âgé de 70 ans, avec couverture morte sans végétation.

(1) A. Němec et K. Kvapil, *Comptes rendus*, t. **176**, 1923, p. 260.

Couches.	Profondeur.	Acidité P_H.	Matières organiques pour 100.	Azote pour 100.
Humus	de 0 à 4 cm	4,5	39,71	0,909
Terre végétale	de 4 à 5	5,0	4,43	0,161
Terre minérale	de 5 à 10	5,8	2,02	0,101
Terre minérale	de 10 à 25	5,9	1,23	0,078
Terre minérale	de 25 à 40	6,0	1,88	0,089

Toutes les couches étudiées ont été trouvées acides, même la plus profonde, déjà en dehors de la portée des racines d'épicéa.

II. Peuplement serré de chênes pédonculés, situé à quelques mètres du précédent, sans végétation, âgé de 40 ans, avec une pleine volée du hêtre.

Couches.	Profondeur.	Acidité P_H.	Matières organiques pour 100.	Azote pour 100.
Humus	de 0 à 4 cm	6,2	16,92	0,658
Terre végétale	de 4 à 6	6,45	3,92	0,167
Terre minérale	de 6 à 10	6,60	1,27	0,102
»	de 10 à 15	6,80	1,14	0,078
»	de 15 à 40	6,95	0,32	0,052
»	de 40 à 50	6,70	0,44	0,044
»	de 50 à 60	6,35	0,31	0,050

L'acidité de l'humus du chêne pédonculé est beaucoup moins élevée que celle de l'humus d'épicéa; variations de l'acidité bien moindres d'une couche à l'autre; réaction presque neutre dans la cinquième couche à partir du haut; l'acidité remonte au-dessous, dans les couches situées sur la roche originelle.

III. Peuplement de pin sylvestre, âgé de 60 ans, pris dans une autre partie de la forêt; sol couvert d'un tapis de *Vaccinium Myrtillus* et de mousse.

Couches.	Profondeur.	Acidité P_H.	Matières organiques pour 100.	Azote pour 100.
Couverture morte, pénétrée d'une moisissure jaune	de 0 à 2 cm	4,6	46,22	0,883
Humus	de 2 à 7	4,8	34,10	1,003
Sable gris de plomb	de 7 à 9	5,2	2,91	0,082
Terre minérale brune	de 9 à 14	5,75	2,60	0,061
» foncée	de 14 à 21	6,05	4,00	0,101
» gris clair	de 21 à 35	6,55	0,68	0,110
» brun clair	de 35 à 40	6,60	0,93	0,072
» jaune foncé	de 40 à 50	6,80	0,36	0,052
» jaune	de 50 à 60	6,9	0,18	0,035
» jaune clair	de 60 à 80	7,0	0,02	0,034
» jaune clair	de 80 à 100	7,3	0,05	0,035

Grande variation entre le haut et bas, où la réaction devient alcaline.

IV. Peuplement de pin sylvestre avec taillis-sous-futaie d'épicéa, âgé de 70 ans, tout près du précédent; aspect plus favorable, même tapis vigoureux de *Vaccinium Myrtillus*. Contre toute attente, on a trouvé, à la profondeur de 40^{cm}, une couche d'alios brun foncé.

Couches.	Profondeur.	Acidité Pн.	Matières organiques pour 100.	Azote pour 100.
Humus	de 0 à 6^{cm}	4,3	22,87	0,871
Terre végétale noire	de 6 à 20	5,5	7,33	0,243
Sable gris de plomb	de 20 à 40	6,9	0,08	0,035
Alios ferrugineux	de 40 à 42	5,7	2,87	0,075
Terre minérale jaune clair	de 42 à 75	6,8	0,36	0,055

L'humus de ce peuplement était plus acide que les précédents. Le sable gris de plomb était presque neutre, l'alios à peu près de même acidité que la couche de terre végétale et relativement riche en matière organique et en azote; plus bas, nouvelle diminution de l'acidité, de la matière organique et de l'azote. On peut noter que la formation de l'alios n'avait entraîné aucun effet visiblement nuisible à la végétation forestière, comme il arrive, par exemple, dans les terres de bruyère.

PHYSIOLOGIE. — *Production d'un lait de vache doué de propriétés antirachitiques.* Note (¹) de MM. Lesné et Vagliano, présentée par M. Widal.

Après nous être assurés par de nombreuses expériences que le lait de femme (²), ainsi que celui de divers animaux, était dépourvu de propriétés antirachitiques, nous avons cherché si l'on ne pouvait faire apparaître cette propriété dans le lait en modifiant l'alimentation de la vache qui le fournit.

On sait, depuis longtemps déjà, que l'huile de foie de morue ingérée agit de façon très efficace sur le rachitisme infantile et sur le rachitisme expérimental (³).

Bien que cette action soit tout à fait indépendante de celle de la vita-

(¹) Séance du 7 juillet 1924.

(²) Lesné et Vagliano, *C. R. Soc. de Biol.* t. 91, 1924, p. 143.

(³) Schabad, *Zeitsch. f. klin. Med.*, t. 68, 1909, p. 94, et t. 69, 1910, p. 435. — F. Park et J. Howland, *Bull. of the Johns Hopk. Hosp.*, t. 32, 1921, p. 391.

mine A liposoluble (1), nous nous sommes demandé si le facteur antirachitique de l'huile de foie de morue ingérée n'était pas excrété par le lait à l'exemple de ce qui se passe pour les vitamines A, B et C : nous avons en effet démontré que la nourrice, dont l'alimentation est privée de vitamines, produit un lait avitaminé (2).

Nous avons choisi une vache laitière de bonne santé et avons ajouté, à son alimentation quotidienne, l'extrait de 500g d'huile de foie de morue (cette forte dose est nécessaire pour obtenir les résultats).

Cette alimentation est fort bien tolérée; l'état général reste excellent, l'appétit est plutôt augmenté, il n'y a pas de troubles digestifs.

Pendant toute la durée de l'expérience, la quantité de lait excrété ne diminue pas et ce lait ne présente aucune modification d'odeur, de couleur ou de saveur.

Le beurre est moins coloré mais son goût reste aussi agréable; sa proportion ne varie guère, oscillant entre 38 et 42g par litre.

La teneur en Ca par litre était de 1g,23.

L'acide phosphorique inorganique par litre était de 2g,11; organique, de 0g,97.

La lécithine dosée en P^4O^5 par litre était de 1g,40, *chiffre extrêmement élevé*, puisque dans le lait normal le taux de la lécithine ne dépasse pas 0g,40 à 0g,60.

Ce beurre est très riche en vitamine de croissance (liposoluble A) comme le montre l'expérience suivante :

De jeunes rats ont été soumis à un régime composé de riz décortiqué, caséine purifiée, levure de bière et 3 pour 100 de beurre provenant d'une vache non traitée.

Un second lot de jeunes rats a été soumis au même régime renfermant même dose de beurre provenant d'une vache traitée par l'huile de foie de morue.

Après un mois, les animaux du premier lot avaient gagné 15g.

Ceux du second lot avaient gagné 35g; le beurre qui les avait nourris était donc très riche en vitamine de croissance.

Dalyel avait fait la même constatation chez des nourrices absorbant de l'huile de foie de morue; l'augmentation de poids de leurs nourrissons était alors beaucoup plus rapide que dans les périodes où leur régime était normal.

Le beurre de la vache traitée par l'huile de foie de morue renfermait en outre le facteur antirachitique comme le démontre l'expérience suivante :

De jeunes rats de 30g ont été soumis au régime rachitigène 85 de Pappenheimer, dans lequel, dès le début de l'expérience, le beurre employé provenait de la vache traitée; 25 jours plus tard, ces rats ont été sacrifiés : quelques-uns présentaient des lésions très légères de rachitisme et la plupart étaient indemnes. Les rats témoins dont le régime comportait du beurre provenant d'une vache non traitée avaient un rachitisme très intense.

Le beurre de la vache ingérant de l'huile de foie de morue est donc doué de pro-

---

(1) LESNÉ et VAGLIANO, *Comptes rendus*, t. **177**, 1923, p. 711.

(2) WOLLMAN et VAGLIANO, *Comptes rendus*, t. **176**, 1922, p. 832. — LESNÉ et VAGLIANO, *C. R. XVIe Congrès de Médecine*, Paris, 1922, p. 146.

priétés préventives contre le rachitisme expérimental. Il est aussi doué de propriétés curatives comme le démontre l'expérience suivante :

De jeunes rats de 30g ont été soumis au régime rachitigène 85 de Pappenheimer et, après 15 jours, nous avons remplacé dans ce régime le beurre ordinaire par le beurre de la vache traitée. 25 jours après, ces rats ont été sacrifiés : quelques-uns présentaient des lésions minimes de rachitisme, mais la plupart étaient complètement normaux.

Le lait de cette vache traitée par l'huile de foie de morue a été donné à des enfants dont le rachitisme était en évolution. Ce traitement a agi favorablement sur l'état général, sur l'hypotonie musculaire et sur les lésions osseuses. Au niveau des extrémités épiphysaires, la radiographie a mis en évidence une calcification progressive, moins rapide cependant que si l'on fait ingérer directement aux petits malades de l'huile de foie de morue.

L'organisme n'accumule pas le facteur antirachitique. En effet, comme l'ont montré Hess et Weinstock ([1]), l'ingestion de l'huile de foie de morue par les femelles en état de gestation ou de lactation ne préserve pas du rachitisme les jeunes rats soumis ultérieurement à un régime rachitigène. Ces expériences nous permettent d'exprimer les conclusions suivantes :

Le lait d'une vache traitée par l'huile de foie de morue à haute dose fournit un beurre très riche en lécithine et en vitamine de croissance. L'huile de foie de morue mérite donc d'être recommandée aux nourrices.

Ce beurre renferme un facteur antirachitique qui est différent de la vitamine A ; il agit de façon préventive et curative sur le rachitisme expérimental du rat. Le lait produit par des vaches ainsi traitées paraît doué d'une certaine valeur thérapeutique dans le rachitisme infantile en évolution. Il serait d'autre part intéressant de l'employer au point de vue prophylactique chez des enfants soumis à des conditions hygiéniques défectueuses qui les prédisposent au rachitisme.

PHYSIOLOGIE. — *Nouvelles recherches sur la sensibilisation de l'organisme du cobaye à l'avitaminose C.* Note ([2]) de MM. **G. Mouriquand**, **Paul Michel** et **M. Berheim**, présentée par M. Widal.

Nous avons montré ([3]) qu'une première atteinte de scorbut expérimental aigu sensibilisait l'organisme du cobaye pour une nouvelle carence du même ordre.

([1]) F. Hess et M. Weinstock, *Amer. J. of dis. of children*, t. 27, 1924, p. 1-5.

([2]) Séance du 16 juillet 1924.

([3]) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 1098.

Au cours de nouvelles recherches nous avons voulu vérifier si cette sensibilisation persistait indéfiniment ou si au contraire elle finissait par s'atténuer peu à peu. Alors que la guérison cliniquement complète datait respectivement (en moyenne) de 12 et 42 jours dans les séries étudiées précédemment, nous avons remis au régime scorbutigène aigu (orge + foin) des cobayes guéris les uns depuis 62 et les autres depuis 87 jours. Parallèlement à chaque groupe, nous avons carencé pour la première fois des sujets témoins rigoureusement du même poids, ce dernier, nous l'avons montré (1), conditionnant étroitement la précocité d'apparition des manifestations scorbutiques. Chaque groupe comprenait 20 animaux, et dans chacun d'eux nous avons sacrifié au préalable un ancien carencé afin d'examiner au microscope l'état du foie et de la moelle osseuse.

Voici sommairement résumées les constatations que nous avons pu faire :

I. *Cobayes guéris complètement depuis* 62 *jours*. — Chez ces animaux nous avons noté une apparition encore assez précoce de la douleur osseuse par rapport aux témoins (8e jour au lieu de 17e jour). Par contre, la crépitation, indice d'hémorragie, s'est montrée exactement à la même date (19e jour) et la survie a été sensiblement la même dans les deux groupes.

L'examen histologique a mis en évidence dans le foie de grosses lésions de dégénérescence vacuolaire à prédominance hépatique, distinctes du type granulo-graisseux et sur la nature exacte desquelles de nouvelles recherches se poursuivent.

Quant à la moelle osseuse elle a paru normale, sans hémorragie ni aspect fibrillaire.

II. *Cobayes guéris complètement depuis* 87 *jours*. — Dans ce groupe les différences tendent encore plus à s'estomper. La sensibilité osseuse est apparue au 13e jour au lieu du 15e jour chez les témoins, et la crépitation le 21e au lieu du 20e. La survie a été identique dans les deux cas.

L'examen histologique n'a révélé aucune altération ni dans le foie ni dans la moelle osseuse. A cette date la guérison était donc absolue (2).

En résumé, les constatations que nous avons pu faire démontrent que cette sensibilisation n'est que passagère et qu'elle va s'atténuant peu à peu.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 652.

(2) Sur des cobayes dont la guérison clinique datait de 75 jours, nous avons essayé de préciser l'action de doses relativement faibles (5^{cm^3}) de jus de citron cru et de notre régime scorbutigène chronique (orge foin, jus de citron stérilisé 1^h30^m à 120°, 10^{cm^3}). Dans les deux cas, au 53e jour de l'expérience, nous n'avons pu encore noter de différences entre les sujets neufs et ceux déjà carencés antérieurement.

D'autre part, l'histologie confirme qu'elle est étroitement liée à la longue persistance de lésions fines et qu'elle disparaît au fur et à mesure que celles-ci rétrocèdent. Ce parallélisme constitue une nouvelle preuve qu'il ne s'agit pas au fond de véritable sensibilisation mais de séquelles anatomiques que seul un examen histologique minutieux permet de mettre en évidence.

CYTOLOGIE. — *Constitution du cytoplasme d'une cellule glandulaire : la cellule des glandes salivaires de la larve du Chironome.* Note de MM. **M. Parat** et **J. Painlevé**, transmise par M. Henneguy.

Les cellules des glandes salivaires des larves du Chironome sont bien connues pour la grosseur et les particularités de leur noyau; leur transparence remarquable en fait un objet de choix pour une étude du protoplasma vivant. Pour les observer sans altérations, il suffit de les extraire avec soin et de les examiner dans le sang même de la larve. Chaque glande est constituée d'une trentaine de cellules disposées en une assise unique autour d'une large chambre excrétrice d'où part un canal capillaire muni d'un filament chitineux spiralé.

Le cytoplasme montre dans ses parties les plus superficielles un chondriome représenté par de très nombreux bâtonnets réfringents fins et courts. Ils apparaissent plus nettement lorsqu'on les colore par le violet Dahlia (en solution avec du chlorure de Mn) ou par le vert Janus très dilué; le brun Bismarck facilite l'observation sans que l'on puisse affirmer qu'il s'agisse d'une véritable coloration. Le rouge neutre, le violet de crésyl, le brillant crésyl bleu, le bleu de Nil restent sans action.

Si l'on prolonge trop longtemps l'examen, on assiste à une brusque vésiculisation des chondriosomes; la vésiculisation est rapide après l'action du vert Janus, elle l'est moins après le Dahlia. Ces colorants, surtout le Dahlia, diffusent dans le protoplasme sans que le chondriome soit altéré ou cesse d'être visible en laissant absolument incolores un très grand nombre de vacuoles. Celles-ci se colorant aisément par le rouge neutre, on peut réaliser une double coloration vitale, avec le vacuome [1] teint en rouge et

---

[1] Nous croyons devoir employer ce terme emprunté aux remarquables recherches du professeur P.-A. Dangeard et de P. Dangeard, sur la cellule végétale; il représente bien entendu l'ensemble des vacuoles colorables par le rouge neutre.

le chondriome en vert ou violet. Ces faits viennent en confirmation des récentes observations d'Accoyer [1] et, comme elles, tendent à prouver le bien fondé de l'opinion de Guilliermond que *vacuome et chondriome sont deux éléments morphologiques fondamentaux mais indépendants, de toute cellule animale comme végétale.*

Le vacuome présente des variations de taille et de répartition; on doit faire remarquer cependant qu'il renferme dans certains cas, groupés autour du noyau et à la base de la cellule, des grains de sécrétion reconnaissables à leur taille et à leur réfringence et décelables après fixation par les méthodes histologiques usuelles. Le chondriome étudié sur des coupes après fixation de Regaud occupe bien la couche la plus superficielle du cytoplasme; on n'en observe pas entre les vacuoles qui, elles, sont plus profondément situées.

Le protoplasme dans lequel sont répartis vacuome et chondriome est homogène; à l'ultramicroscope, il est optiquement vide. C'est lui que colore vitalement par diffusion le Dahlia. L'acide osmique lui donne une teinte grise uniforme sans y déceler aucun élément figuré; après la fixation de Ciaccio, le Soudan III le teint fortement en respectant le vacuome : il s'agit donc d'un lipoïde. Or la réaction de Salkowski est négative, ce qui indique l'absence de cholestérine. La réaction de Mac Callum pour le phosphore est positive, même après l'action d'acide acétique et après un assez long démasquage; elle est négative après l'action d'un solvant des graisses, l'éther par exemple. Il nous est donc permis de conclure à l'existence d'un lipoïde phosphoré fixé à un substratum protéique, la réaction de Millon, difficile à saisir, étant cependant positive.

En résumé, le protoplasme de cette cellule glandulaire est constitué à notre avis par deux éléments morphologiques fondamentaux : le *chondriome*, d'ailleurs simple condensation de la phase lipoïdique et le *vacuome* représentant sans doute la phase aqueuse, intervertie, dispersée par conséquent et pouvant renfermer des produits d'élaboration : les grains de sécrétion.

---

(1) *Comptes rendus de la Société de Biologie*, t. 91, 1924, p. 665.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le mécanisme du choc anaphylactique.* Note de M. **Auguste Lumière**, présentée par M. Roux.

Passant en revue la théorie moderne de l'anaphylaxie, M. Bordet [1] oppose à l'explication que nous avons donnée des chocs un argument qui ne résiste pas à l'analyse des phénomènes qu'il rapporte.

Rappelons que nous avons attribué la crise anaphylactique aiguë à l'excitation brusque par les floculats des terminaisons nerveuses endovasculaires du sympathique au niveau des centres [2].

Cette excitation provoque un déréglement de l'équilibre du système nerveux de la vie organo-végétative, le choc se traduisant, en effet, par des perturbations profondes dans le fonctionnement des appareils organiques commandés par le réseau sympathique.

A cette conception, M. Bordet objecte le fait suivant : lorsqu'on traite un sérum inoffensif par une suspension de gélose, il se trouble et devient toxique, mais si l'on élimine, par centrifugation, le floculat qui s'est ainsi formé, le liquide sérique clair, qui se trouve au-dessus du culot, est lui-même toxique, bien qu'il ne paraisse pas renfermer de précipité.

Les choses se passent bien ainsi, lorsque le sérum est centrifugé à l'aide des appareils habituellement en usage dans les laboratoires; mais si l'on s'adresse à des centrifugeurs plus puissants et que l'on poursuive l'opération pendant un temps suffisant, une demi-heure par exemple, on débarrasse le sérum des particules qu'il renferme encore et il devient complètement inoffensif. Ces éléments très ténus, que l'on élimine difficilement, ne se forment, par l'action de la gélose, qu'avec du sérum frais; le sérum chauffé à 56 perd sa propriété de donner ce floculat lorsqu'il est mis en contact avec cette substance.

Avant centrifugation, le sérum chauffé gélosé n'est toxique que parce qu'il renferme de la gélose en suspension et se comporte comme un sérum artificiel isovisqueux.

Indépendamment des préparations sériques gélosées, on peut rencontrer des sérums normaux ou préparés parfaitement limpides, exempts de tout floculat et cependant plus ou moins toxiques.

La floculation nocive responsable de la crise sympathique n'est plus alors

---

(1) J. Bordet. *Les théories actuelles de l'anaphylaxie* (*Comptes rendus*, t. 179, 1924, p. 243-249).

(2) Auguste Lumière, *Le problème de l'anaphylaxie.* Doin, Paris, 1924.

celle qui préexistait dans le sérum déchaînant, mais bien celle qui se forme ensuite par réaction de ce sérum sur le plasma de l'animal.

Il est facile d'ailleurs de le démontrer en mélangeant *in vitro* du sérum de cobaye normal d'une parfaite limpidité avec le sérum déchaînant également dépourvu de tout précipité; il se produit un floculat que la néphéloscopie et la centrifugation énergique font apparaître.

Dans ces phénomènes il est toujours possible, quand il y a choc, d'en trouver la cause dans les réactions humorales, en dehors de toute participation cellulaire. L'anaphylatoxine n'existe pas plus que les autres « phénoménines ». Ce n'est qu'un mot qui n'explique rien.

Les colloïdes ou les liquides déchaînants sont des substances qui renferment des particules insolubles en suspension et dans un certain état physique ou qui possèdent la propriété de donner des floculats par leur action sur les liquides humoraux du sujet normal ou sensibilisé ou encore qui, réalisant ces deux conditions, contiennent des précipités et sont, en outre, capables de floculer sous l'influence du sérum de l'animal auquel on les injecte.

L'étude que nous avons faite de la toxicité des autolysats et celle des sérums normaux, que nous compléterons bientôt par des acquisitions nouvelles, sont particulièrement démonstratives et confirment en tous points le rôle de la floculation dans le choc.

L'absence de choc observée parfois dans l'injection très lente de la dose déchaînante, la protection contre les chocs aussi bien anaphylactiques qu'anaphylactoïdes par l'injection intravasculaire préalable de précipités inertes, la différence considérable des effets suivant la voie d'introduction de la substance choquante, l'influence de la ligature des carotides, de la dépression barométrique, l'immunité des femelles en gestation et tant d'autres phénomènes anaphylactiques demeurent complètement mystérieux avec l'hypothèse des anaphylatoxines. Ils se comprennent, au contraire, facilement si l'on admet notre théorie à laquelle nous n'avons vu opposer jusqu'ici aucun fait contradictoire.

La séance est levée à $15^h 30^m$.

A. Lx.

ERRATA.

(Séance du 25 août 1924.)

Note de M. *G. Sagnac*, La classification véritable des étoiles doubles définie par la loi précise de la projection de leur lumière rapportée à l'arrivée au Soleil de leurs signaux dans le spectre :

Page 439, ligne 22, *au lieu de* 67 ans, *lire* 100,1 ans.
Page 440, ligne 7, *au lieu de* 85,2 ans, *lire* 100,1 ans.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LES SÉANCES DE JUILLET 1924.

Notre maître le Temps; les astres et les heures; Einstein ou Bergson? par CHARLES NORDMANN. Paris, Hachette, 1924; 1 vol. 19cm. (Présenté par M. Paul Painlevé.)

Primo centenario (1823-1923) *della Società medica chirurgica di Bologna.* A cura della Società, 1924; 1 vol. 26cm,5.

La vie de J.-B. Dumas (1800-1884), par le général J.-B. DUMAS, son petit-fils. 230 feuillets polycopiés, 1924; 1 vol. 35cm.

Végétation du grand Atlas marocain oriental; exploration botanique de l'Ari Ayachi, par HENRI HUMBERT. Alger, la Typo-litho, 1924; 1 vol. 24cm,5. (Présenté par M. Marin Molliard.)

Travaux de la station biologique de Roscoff, publiés par CHARLES PÉREZ. Fasc. II. Paris, Presses universitaires de France, 1924; 1 fasc. 25cm,5. (Présenté par M. Charles Gravier.)

Flora ibérica. Uredales (*royas de los vegetales*); tome I, par R. GONZÁLEZ FRAGOSO. Madrid, Museo nacional de ciencias naturales, 1924; 1 vol. 24cm.

La méthode générale des sciences pures et appliquées, par ANDRÉ LAMOUCHE. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1924; 1 vol. 24cm.

Discours prononcé à la séance de clôture du Congrès des Sociétés savantes de Dijon, par ALFRED LACROIX. Paris, Imprimerie nationale, 1924; 1 fasc. 25cm.

The depths of the Universe, par GEORGE ELLERY HALE. New-York, London, Charles Scribner's sons, 1924; 1 vol. 20cm.

British antarctic expedition 1910-1913. *Meteorology*. Vol. III. *Tables*, par G. C. SIMPSON. London, Harrison and sons, 1923; 1 vol. 31cm.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AOÛT 1924.

Département de l'Eure. Rapports du Conseil départemental d'hygiène publique et de salubrité et des Commissions sanitaires, années 1921 *et* 1922. Pacy-sur-Eure, Émile Grateau, 1924; 1 vol. 21cm.

SOPHUS LIE *gesammelte abhandlungen*. Fünfter Band : *Abhandlungen über die theorie der transformationsgruppen*. Erste Abteilung herausgegeben von FRIEDRICH ENGEL. Leipzig, B. G. Teubner; Kristiania, H. Aschehoug and C°, 1924; 1 vol. 24cm.

Marine structures; their deterioration and preservation, by WILLIAM G. ATWOOD and A. A. JOHNSON. Washington, National research Council, 1924; 1 vol. 22cm,5.

Les lleis de macla dels feldespats de vàries roques de Camarena, Bagur, Fer-ragut i Eivissa, determinades pels mètodes universals de Federow, par JAUME MARCET I RIBA. Palamós, Lloréns Castelló, 1923; 1 fasc. 21cm,5.

Revendications, par CHARLES JANET. Limoges, Ducourtieux, 1923; 1 fasc. 25cm,5.

Sintesi scientifica (*Concezione monocinetica dell' Universo*) *o la risuonanza universale*, par BIANCHI ROMANO. Genoma, G. B. Marsano, 1924; 1 vol. 24cm,5.